

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118656

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F 7/11	503			
H01L 21/027		7352-4M	H01L 21/30	361 T

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-288131

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 根本 宏明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜およびレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および保存安定性が良好で、解像度、精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜、並びにレジストパターンの形成方法を提供する。

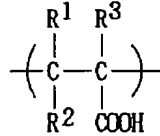
【構成】 反射防止膜は、不飽和カルボン酸単量体、エポキシ基含有不飽和単量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和単量体をそれぞれ1種以上有する共重合体を含有する。レジストパターンは、基板上に予め反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成し、次いで放射線を照射し、現像することによって形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される繰返し単位、下記式(2)で表される繰返し単位および下記式(3)で*

*表される繰返し単位を、それぞれ1種以上有する共重合体を含有することを特徴とする反射防止膜。

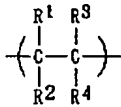
【化1】



... (1)

〔式(1)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示す。〕

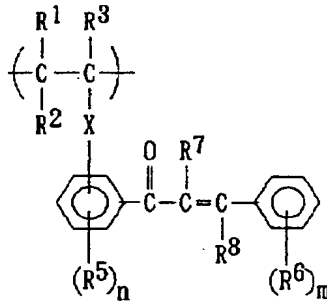
【化2】



... (2)

※〔式(2)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、R⁴はエポキシ基含有有機基を示す。〕

【化3】



... (3)

〔式(3)において、R¹、R²およびR³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、Xは2価の基または単結合を示し、R⁴およびR⁵は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基または有機基を示し、R⁷およびR⁸は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基または有機基を示し、nは1~4の整数であり、mは1~5の整数である。〕

【請求項2】 基板上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、該レジスト膜に所定パターン形状に放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当り、予め基板上に、請求項1記載の反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスにおける微細加工に有用な反射防止膜、並びに該反射防止膜を用いるレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、サブハーフミクロンオーダーでの微細加工を可能にする技

術の開発が進められている。このリソグラフィプロセスにおいては、ノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト等のレジストを、通常、基板上に0.5~10μmの厚さで塗布し、縮小投影露光装置(ステッパー)によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金やアルミニウム-シリコン-銅合金等のアルミニウム合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の基板表面で、また照射波長(例えば遠紫外線等)によってはシリコン等の他の基板表面でも、照射した放射線が反射してハレーションが生じるため、放射線を照射してはならない領域にも放射線が到達し、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。この問題を解決するため、従来、ポジ型レジストに染料等の放射線吸収剤を添加して、該レジストの放射線透過性を低くし、放射線照射時の基板表面での反射を抑制する方法が試みられている。しかしながら、このような放射線吸収剤を添加する方法では、照射された放射線がレジスト膜の深部にまで十分に到達することができないため、レジストパターンの形状が悪化したり、感度、解像度、焦点深度等が低下したり、レジストの保存安定性が低下したり、レジスト性能が低下したり、現像性が悪化して、解像度が低下する等の問題がある。そこで、前記方法に代

わるものとして、高反射性の基板表面上に照射した放射線を吸収する反射防止膜を形成して反射を抑え、ハレーションを防止する方法が提案されている。このような反射防止膜としては、まず、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成される、チタン膜、二酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜または α -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかったり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別の装置を必要とする等の欠点がある。この無機系反射防止膜における欠点を補うため、特にポリアミン酸（共）重合体またはスルホン（共）重合体と染料とからなる有機系反射防止膜が提案されている（例えば特開昭59-93448号公報参照）。この反射防止膜は導電性がなく、また適当な溶媒に溶解することにより、特別の装置を必要としないで、レジストと同様の方法によって基板上に塗布できるものである。しかしながら、ポリアミン酸（共）重合体またはスルホン（共）重合体と染料とかなる反射防止膜は、（イ）染料の添加量が制約されるため、ハレーションを十分に防止できず、（ロ）ベーキングおよび乾式エッチング工程中に染料の一部が反射防止膜中から昇華するために、ハレーション防止効果が著しく低下したり、装置の汚染を招き、（ハ）レジストとわずかながら混ざり合う（これは、インターミキシングと呼ばれる。）ため、レジストの解像度や現像性の低下を来し、（ニ）耐熱性が悪く、放射線照射後のベーキングおよび乾式エッチング時にレジストパターンの変形を来しやすく、あるいは（ホ）レジストパターンを現像後の乾式エッチングにより反射防止膜に転写する際に、反射防止膜のエッチング速度がレジストのエッチング速度と同等以下であるため、レジストパターンが損傷を受け、正確なパターン転写ができない等の問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、前記従来の諸問題を克服し、ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および保存安定性が良好で、解像度、精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜、並びにレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止膜は、下記式（1）で表される繰返し単位、下記式（2）で表される繰返し単位および下記式（3）で表される繰返し単位を、それぞれ1種以上有する共重合体を含有することを特徴とするものである。

【化1】〔式（1）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示

す。〕

【化2】〔式（2）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、 R^4 はエポキシ基含有有機基を示す。〕

【化3】〔式（3）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または有機基を示し、 X は2価の基を示し、 R^5 および R^6 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基または有機基を示し、 R^7 および R^8 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基または有機基を示し、 n は1～4の整数であり、 m は1～5の整数である。〕また、本発明のレジストパターンの形成方法は、基板上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、該レジスト膜に所定パターン形状に放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当り、予め基板上に、前記反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成することを特徴とするものである。

【0005】以下本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。本発明の反射防止膜を構成する共重合体は、前記式（1）で表される繰返し単位に対応する単量体（以下、「不飽和カルボン酸単量体」という）、前記式（2）で表される繰返し単位に対応する単量体（以下、「エポキシ基含有不飽和単量体」という）および前記式（3）で表される繰返し単位に対応する単量体（以下、「シナモイルフェニル基含有不飽和単量体」という）のそれぞれ1種以上を共重合することによって製造することができる。

【0006】式（1）において、 $R^1 \sim R^3$ の有機基としては、例えばアルキル基（例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基）；カルボキシル基；カルボキシアルキル基（例えばカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基等の炭素数2～10のカルボキシアルキル基）；アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～10のアルコキシカルボニル基）；アシロキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～10のアシロキシ基）；アリール基（例えばフェニル基、クメニル基等の炭素数6～10のアリール基）；アラルキル基（例えばベンジル基等の炭素数7～12のアラルキル基）；アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基）；環状アルキル基（例えばシクロヘキシル基等の炭素数3～10の環状アルキル基）；シアノ基；アミド基等を挙げることができる。

【0007】このような不飽和カルボン酸単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アトロパ酸、3-アセチルオキシ（メタ）アクリル

酸、3-ベンゾイルオキシ(メタ)アクリル酸、 α -ベンジルアクリル酸、 α -メトキシアクリル酸、3-シクロヘキシル(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸；前記不飽和ポリカルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノ-n-プロピルエステル、モノ-n-ブチルエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル；前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシル基含有ニトリル誘導体、前記不飽和ポリカルボン酸の遊離カルボキシル基含有アミド誘導体等を挙げることができる。これらの不飽和カルボン酸単量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0008】また、式(2)において、 $R^1 \sim R^2$ の有機基としては、式(1)と同様のものを挙げることができ、また、 R^3 のエポキシ基含有有機基としては、例えばエポキシ基含有アルキル基(例えばエポキシエチル基、グリシジル基等の炭素数2~10のエポキシ基含有アルキル基)；前記エポキシ基含有アルキル基が-O-基または-O- R^4 -基(但し、 R^4 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)を介して式(2)で表される繰返し単位を構成する主鎖炭素原子に結合したエポキシ基含有エーテル基(例えば炭素数2~10のエポキシ基含有エーテル基)、前記エポキシ基含有アルキル基が-COO-基または-COOR⁵-基(但し、 R^5 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)を介して式(2)で表される繰返し単位を構成する主鎖炭素原子に結合したエポキシ基含有エステル基等(例えば炭素数3~10のエポキシ基含有エステル基)を挙げることができる。

【0009】このようなエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-2-メチルブテン、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらのエポキシ基含有不飽和単量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0010】さらに、式(3)において、 $R^1 \sim R^2$ の有機基としては、例えば式(1)と同様のものを挙げることができ、Xの2価の基としては例えば-COO-基、-COOR⁶-基、-O-基、-OR⁶-基(但し、 R^6 はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である。)等を挙げることができ、 R^3 および R^4 の有機基としては、例えば式(1)と同様のもののほか、アルケニル基、環状アルキルオキシ基等を挙げることができ、 R^1 および R^2 の有機基としては、例えば式(1)と同様のものを挙げることができる。

【0011】このようなシンナモイルフェニル基含有不

飽和単量体としては、例えば4'-シンナモイルフェノール、4'-(4-ヒドロキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-メチルシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメチルシンナモイル)フェノール、4'-(3-メトキシ-4-メチルシンナモイル)フェノール、4'-(4-エチルシンナモイル)フェノール、4'-(4-イソプロピルシンナモイル)フェノール、4'-(4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-メトキシシンナモイル)フェノール、2'-(4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-メトキシ- α -シンナモイル)フェノール、4'-(3,4,5-トリメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(4-ニトロシンナモイル)フェノール、4'-(4-ニトロ-3-クロロシンナモイル)フェノール、4'-(α -クロロ-4-アミノシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ- β -アリル-3,4-ジメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(β -イソプロピル-3,4,5-トリメトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-ニトロ-3-ベンシル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(2-ニトロシンナモイル)フェノール、4'-(3-メチル-4-ニトロシンナモイル)フェノール、2'-(4-メトキシシンナモイル)-4'-メトキシフェノール、4'-(3,4-ジオキソレニルシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-(N,N-ジメチルアミノ)シンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-4-モリホリノシンナモイル)フェノール、4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(α -シアノ-3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェノール、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)-2'-ニトロフェノール、2'-メトキシ-4'-(α -シアノ-4-アミノシンナモイル)フェノール等のシンナモイルフェノール類の(メタ)アクリレート；前記シンナモイルフェノール類とヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとのエーテル；前記シンナモイルフェノール類のビニルエーテル；前記シンナモイルフェノール類の(メタ)アリルエーテル；4'-シンナモイルスチレン、4'-(4-ヒドロキシシンナモイル)スチレン、4'-(4-メチルシンナモイル)スチレン、4'-(3,4-ジメチルシンナモイル)スチレン、4'-(3-メトキシ-4-メチルシンナモイル)スチレン、4'-(4-エチルシンナモイル)スチレン、4'-(4-イソプロピルシンナモイル)スチレン、4'-(4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(2-メトキシシンナモイル)スチレン、2'-(4-メトキシシンナモイル)スチレン、4'-(3,4-ジメトキシシンナモイル)スチレン、4'-(4-メトキシ- α -シンナモイル)スチレン、

4' - (3, 4, 5-トリメトキシシンナモイル) スチレン、4' - (4-ニトロシンナモイル) スチレン、4' - (4-ニトロ-3-クロロシンナモイル) スチレン、4' - (α -クロロ-4-アミノシンナモイル) スチレン、4' - (α -シアノ- β -アリル-3, 4-ジメトキシシンナモイル) スチレン、4' - (β -イソプロベニル-3, 4, 5-トリメトキシシンナモイル) スチレン、4' - (2-ニトロ-3-ベンシル-4-メトキシシンナモイル) スチレン、4' - (2-ニトロシンナモイル) フェノール、4' - (3-メチル-4-ニトロシンナモイル) スチレン、2' - (4-メトキシシンナモイル) - 4' - メトキシスチレン、4' - (3, 4-ジオキソレニルシンナモイル) スチレン、4' - (α -シアノ-4-アミノシンナモイル) スチレン、4' - (α -シアノ-4-(N, N-ジメチルアミノ) シンナモイル) スチレン、4' - (α -シアノ-4-モリホリノシンナモイル) スチレン、4' - (3-メチル-4-メトキシシンナモイル) スチレン、4' - (α -シアノ-3-メチル-4-メトキシシンナモイル) スチレン、4' - (3, 4-ジメトキシシンナモイル) - 2' - ニトロフェノール、2' - メトキシ-4' - (α -シアノ-4-アミノシンナモイル) スチレン等を挙げることができる。これらのシンナモイルフェニル基含有不飽和単量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明の反射防止膜における各単量体の共重合比率は、不飽和カルボン酸単量体が通常、2~50モル%、好ましくは5~45モル%、特に好ましくは10~40モル%であり、エポキシ基含有不飽和単量体が通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、特に好ましくは15~45モル%であり、シンナモイルフェニル基含有不飽和単量体が通常、2~60モル%、好ましくは5~50モル%、特に好ましくは10~45モル%である。不飽和カルボン酸単量体が2モル%未満では、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングが生じるおそれがあり、50モル%を超えると、共重合体の保存安定性が低下する傾向がある。また、エポキシ基含有不飽和単量体が5モル%未満では、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングが生じるおそれがあり、60モル%を超えると、共重合体の保存安定性が低下する傾向がある。さらに、シンナモイルフェニル基含有不飽和単量体が2モル%未満では、ハレーション防止効果が不十分となるおそれがあり、60モル%を超えると、共重合体の保存安定性、塗布性等が低下する傾向がある。

【0013】本発明の反射防止膜を構成する共重合体を製造する際には、不飽和カルボン酸単量体、エポキシ基含有不飽和単量体およびシンナモイルフェニル基含有不飽和単量体以外に、嵩高い基を有する不飽和単量体を共重合させることができ、それにより、共重合体の保存安

定性をさらに改善することができる。このような嵩高い基を有する不飽和単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジメチルビニルスチリルシラン、イソプロベニルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール、ビニルシクロヘキセン、エチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。これらの嵩高い基を有する不飽和単量体は、単独または2種以上を混合して使用される。

【0014】前記嵩高い基を有する不飽和単量体の共重合比率は、通常、50モル%以下、好ましくは10~40モル%、特に好ましくは15~35モル%である。この共重合比率が50モル%を超えると、ベーキングによる硬化が不十分でインターミキシングを生じ、また塗布性も悪くなるおそれがある。

【0015】さらに、本発明の反射防止膜を構成する共重合体を製造する際には、保存安定性、熱硬化性、塗布性、環式エッチング性等を改良する目的で、前記以外の不飽和単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物；エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化オレフィン系化合物；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ビベリレン、2, 3-ジメチルブタジエン、メチルペンタジエン等のジエン系化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル；2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等のハロゲン含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ

【0023】前記放射線吸収性化合物は、ハレーション防止効果をさらに改善する作用を有するものである。このような放射線吸収性化合物としては、例えば1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4'-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4'-ジエチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,2,6,7-тетраметил-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,2,4,4',6,7-ヘキサメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル)

ル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1, 7-ビス(3-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) - 7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - 7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、1, 7-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) - 1, 6-ヘプタジエン-3, 5-ジオン、メチルバイオレット2B (C1 No. 42555)、マラカイトグリーン (C1 No. 42000)、ピクトリアブル-B (C1 No. 44045)、ニュートラルレッド (C1 No. 50040)、ソルベントイエロー2 (C1 No. 11020)、ソルベントイエロー6 (C1 No. 11390)、ソルベントイエロー14 (C1 No. 12055)、ソルベントイエロー15 (C1 No. 18820)、ソルベントイエロー16 (C1 No. 12700)、ソルベントイエロー21 (C1 No. 18690)、ソルベントイエローD-33 (C1 No. 47000)、ソルベントイエロー56 (C1 No. 11021)、ソルベントオレンジ1 (C1 No. 11920)、ソルベントオレンジ2 (C1 No. 12100)、ソルベントオレンジ14 (C1 No. 26020)、ソルベントレッド3 (C1 No. 12010)、ソルベントレッド8 (C1 No. 12715)、ソルベントレッド23 (C1 No. 26100)、ソルベントレッド24 (C1 No. 26105)、ソルベントレッド25 (C1 No. 26110)、ソルベントレッド27 (C1 No. 26125)、ソルベントレッド (C1 No. 45170B)、ディスパースレッド9 (C1 No. 60505)、オイルスカーレット308 (C1 No. 21260)、ソルベントブラウン (C1 No. 12020)、ディスパースイエロー1 (C1 No. 10345)、ディスパースイエロー3 (C1 No. 11855)、ディスパースイエロー4 (C1 No. 12770)、ディスパースイエロー8 (C1 No. 27090)、ディスパースイエロー42 (C1 No. 10338)、ディスパースオレンジ1 (C1 No. 11080)、ディスパースオレンジ3 (C1 No. 11005)、ディスパースオレンジ5 (C1 No. 11100)、ディスパースオレンジ11 (C1 No. 60700)、ディスパースレッド1 (C1 No. 11110)、ディスパースレッド4 (C1 No. 60755)、ディスパースレッド11 (C1 No. 62015)、ディスパースレッド15 (C1 No. 60710)、ディスパースレッド58 (C1 No. 11135)等の油溶染料、分散染料または塩基性染料；ミケトンファストイエロー7G、ミケトンファストオレンジ

5R (三井東圧化学製)、ホロン (サンド製)、マクロレックスイエロー6G (バイエル製)等のメチン系染料；イエローHM-1123、イエローHM-1134 (三井東圧化学製)、5-メチル-1-フェニル-4-フェニルアゾピラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシピラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシイミダゾール等のピラゾール系またはイミダゾール系染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4, 4-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234、チヌビン1130 (チバガイギー製)等の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの放射線吸収性化合物の配合量は、反射防止膜材料の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

【0024】また、その他の添加剤として、保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を配合することもできる。

【0025】次に、本発明のレジストパターン形成方法について説明する。まず、基板上に反射防止膜を所定の膜厚、例えば500~50,000オングストロームとなるように塗布する。この際、反射防止膜材料の所定量を、例えば固形分濃度が5~20重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって溶液を調製し、この溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により基板上に塗布する。次いで、ベークして溶剤を揮発させるとともに、反射防止膜を熱硬化させて、レジスト溶液の調製溶剤に不溶とする。この際のベーク温度は、例えば90~250℃程度である。

【0026】前記反射防止膜材料溶液の調製に使用される溶剤としては、反射防止膜材料を溶解しうる溶剤、例えば2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、酢酸-3-メチル-3-メトキシブチル、プロピオン酸-3-メチル-3-メトキシブチル、酪酸-3-メチル-3-メトキシブチル、ジグリム、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸エチル、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等を適宜選定して使用する。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0027】前記溶剤には、所望により、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、蔞酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、N-メチルピロリドン等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0028】前記のようにして基板上に反射防止膜を形成したのち、該反射防止膜上にレジストを所定の膜厚となるように塗布し、ブレベークしてレジスト膜中の溶剤を揮発させて、レジスト膜を形成する。この際のブレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調整されるが、通常、30~200°C程度、好ましくは50~150°Cである。

【0029】レジスト膜を形成する際には、各レジストを適当な溶剤中に、固形分濃度が例えば5~50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過して、溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等の基板の反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できることは言うまでもない。

【0030】本発明におけるレジストパターンの形成に使用されるレジストとしては、ノボラック樹脂とキノンジアジド系感放射線剤とからなるポジ型レジストのほか、例えばアルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト、感放射線性酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト等を使用することができる。

【0031】その後、レジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等の適当な放射線を所定パターン形状に照射（以下、「露光」という。）し、次いで現像し、洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを形成する。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後にベーキングを行ってもよい。最後に、レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて反射防止膜の乾式エッチングを行い、基板加工用のレジストパターンを得る。

【0032】本発明におけるレジストパターンの形成に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチ

ルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。

【0033】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。各実施例および比較例で使用したレジストの種類は、下記のとおりでである。

【0034】レジストの種類

レジストA：ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル系感光剤とからなるポジ型レジスト（商品名PFR IX120、日本合成ゴム製）。

レジストB：水酸基の50%を α -ブトキシカルボニル化したポリヒドロキシスチレン（ $M_w=10,000$ ）100重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（感放射線性酸発生剤）2重量部およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート306重量部を均一に混合したのち、孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過した溶液からなる化学増幅型ポジ型レジスト。

【0035】レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価は、下記の要領で行った。

レジストパターンの形成

アルミニウムを厚さ0.2 μ mにスパッタリングしたシリコンウエハー（直径4インチ）上に、反射防止膜材料を膜厚0.2 μ mにスピンコートして反射防止膜を形成したのち、170°Cのホットプレート上で2分間ベークした。その後、該反射防止膜上にレジストを膜厚1.5 μ mにスピンコートしてレジスト膜を形成し、90°Cのホットプレート上で2分間ブレベークした。次いで、縮小投影露光機として、レジストAの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505i6A（開口数=0.45、波長=365nm）を用い、またレジストBの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505EX（開口数=0.42、波長=248nm）を用いて、0.6 μ mのライン・アンド・スペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間（以下、「最適露光時間」という。）だけ露光を行った。次いで、110°Cのホットプレート上で1分間露光後ベーキングを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0036】反射防止膜の性能評価

ハレーション防止効果：深さ0.6μmおよび径2μmのホールパターンを有するアルミニウム基板上に、反射防止膜材料を膜厚0.2μmにスピンコートして反射防止膜を形成し、170℃のホットプレート上で2分間ベークしたのち、該反射防止膜上にレジストを前記レジストパターンの形成と同様にしてスピンコートしてレジスト膜を形成し、次いでホールパターンの中央部に最適露光時間だけ露光して1μm幅のラインパターンを形成し、最適露光時間におけるパターンのハレーションによるえぐれの深さ（以下、「ノッチング深さ」という。）を調べた。ノッチング深さが1μm幅のラインパターンに占める割合が、10%より小さいときをハレーション防止効果が優、10～20%であるときをハレーション防止効果が良、20%を超えるとときをハレーション防止効果が不良と判定した。

【0037】昇華性：石英ガラス基板上に反射防止膜材料をスピンコートして反射防止膜を形成し、150℃のホットプレート上で1分間ベークしたのち、(株)日立製作所製自記分光光度計U-3210を用いて、300nm以上の波長における吸収極大(λmax)の吸光度(A)を測定し、続いて、さらに180℃のホットプレート上で5分間ベークし、前記と同様にして吸光度(B)を測定した。(A-B)×100/A(%)を昇華率とし、その値が、3%以下のときを昇華性が良、3%を超えるとときを昇華性が不良と判定した。

【0038】インターミキシング（解像度）：前記ハレーション防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレベーク、露光および現像を行い、解像された最小のレジストパターンの寸法を走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

インターミキシング（現像性）：前記ハレーション防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレベーク、露光および現像を行い、反射防止膜またはレジスト膜の残渣によるスカムや現像残りの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0039】耐熱性：レジストパターンを形成したのち、140℃のホットプレート上で2分間露光後ベークを行い、走査型電子顕微鏡を用いてパターンの変形の有無および程度を調べた。

【0040】乾式エッチング性：前記レジストパターンの形成と同様にしてそれぞれ形成した反射防止膜およびレジスト膜を、乾式エッチング装置DEM-451（日電アネルパ製）を用いて酸素プラズマにより乾式エッチング（圧力：15Pa、RF電力：300W、エッチングガス：酸素）を行い、反射防止膜とレジスト膜とのエッチング速度比P（下記式）を測定した。

$$P = R_a / R_r$$

ここで、Raは反射防止膜のエッチング速度、Rrはレジスト膜のエッチング速度である。Pが、1.5を超え

るときを乾式エッチング性が優、0.9～1.5のときを乾式エッチング性が良、0.9より小さいときを乾式エッチング性が不良と判定した。

【0041】保存安定性：調製直後の反射防止膜材料溶液の25℃における粘度(C)をE型粘度計（東京計器製）を用いて測定し、また、この反射防止膜材料溶液を室温で3ヵ月間保存したのち、前記と同様にして粘度(D)を測定した。(D-C)×100/C(%)を保存安定性の指標とし、その値が、2%より小さいときを保存安定性が優、2～5%のときを保存安定性が良、5%を超えるとときを保存安定性が不良と判定した。

【0042】各実施例で使用した反射防止膜材料は、下記合成例に従って製造した。ここで、部および%は重量に基づく。なお、比較例5以外の各比較例で使用した反射防止膜材料は、表1に示す。

合成例1

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリシジルメタクリレート20部、4'-(3-メチル-4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレート40部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜A」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸/グリシジルメタクリレート/4'-(3-メチル-4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレートの共重合割合は、10/20/37(部)であった。

【0043】合成例2

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリシジルメタクリレート20部、4'-(4-メトキシ-α-シアノシナモイル)フェニルアクリレート35部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜B」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸/グリシジルメタクリレート/4'-(4-メトキシ-α-シアノシナモイル)フェニルアクリレートの共重合割合は、10/20/32(部)であった。

【0044】合成例3

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、アクリル酸10部、グリシジルアクリレート20部、4'-(4-メチルシナモイル)フェニルアクリレート40部、シクロヘキシルメタクリレート25部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分

間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜C」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸／グリシジルアクリレート／4'-(4-メチルシナモイル)フェニルアクリレート／シクロヘキシルメタクリレートの共重合割合は、10/20/38/24(部)であった。

【0045】合成例4

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリシジルメタクリレート20部、4'-(4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレート40部、n-ヘキシルメタアクリレート25部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜D」とする。なお、前記反射防止膜材料のメタクリル酸／グリシジルメタクリレート／4'-(4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレート／n-ヘキシルアクリレートの共重合割合は、10/20/37/23(部)であった。

【0046】合成例5

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、メタクリル酸10部、グリシジルメタクリレート20部、4'-(4-メトキシシナモイル)フェニルメタクリレート40部、ジシクロペンタジエニルメタクリレート30部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜E」とする。なお、前記反射

防止膜材料のメタクリル酸／グリシジルメタクリレート／4'-(4-メトキシシナモイル)フェニルメタクリレート／ジシクロペンタジエニルメタクリレートの共重合割合は、10/20/37/29(部)であった。

【0047】合成例6

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセバラブルフラスコに、グリシジルメタクリレート40部、4'-(3-メチル-4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレート40部、3-メトキシプロピオン酸メチル350部およびアゾビスイソブチロニトリル4部を仕込み、窒素ガスを15分間バブリングしたのち、反応液の温度を80℃に昇温して、4時間重合した。次いで、反応液を25℃に冷却して、反射防止膜材料を得た。この反射防止膜材料を「反射防止膜F」とする。なお、前記反射防止膜材料のグリシジルメタクリレート／4'-(3-メチル-4-メトキシシナモイル)フェニルアクリレートの共重合割合は、40/35(部)であった。

【0048】実施例1~10

合成例1~5で得た各反射防止膜材料を3-メトキシプロピオン酸メチルで希釈して、固形分濃度10%の均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、反射防止膜材料溶液を調製した。この溶液を用い、前記のようにしてレジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0049】比較例1~5

表1に示す反射防止膜および合成例6で得た反射防止膜材料から形成した反射防止膜を使用した以外は、各実施例と同様にして、レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0050】

【表1】

表 1

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	(#1)	(#2)
レジストの種類	A	A	A	A	A	A	A	A
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	良	良
昇華性	良	良	良	良	良	—	不良	不良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.39 良	0.38 良	0.40 良	0.42 スカム有	0.40 スカム有
耐熱性	良	良	良	良	良	良	不良	良
乾式エッチング性	優	優	優	優	優	—	優	不良
保存安定性	良	良	優	優	優	—	良	良

(#1) ポリ(ブテンスルホン)とクマリン504(エクサイトン社製)との重量比8:1の混合物を、シクロペンタノンに溶解した溶液から形成。

(#2) ポリアミック酸(オキシジアニリン/ピロメリット酸2無水物)と、クルクミン、ビクシン、スダノオレンジGとの重量比1:0:8:1:1の混合物を、シクロヘキサノン/N-メチル-2-ピロリドン2:1(重量比)混合溶媒に溶解した溶液から形成。
この場合の反射防止膜のベーキング条件は、昇華性試験を除き、200℃で10分間とした。

【0051】

* * [表2]

表 2

	実 施 例					比 較 例	
	6	7	8	9	10	4	5
反射防止膜の種類	A	B	C	D	E	なし	F
レジストの種類	B	B	B	B	B	B	B
ハレーション防止効果	優	良	優	優	優	不良	—
昇華性	良	良	良	良	良	—	良
インターミキシング (解像度、 μm) (現像性)	0.32 良	0.33 良	0.32 良	0.32 良	0.32 良	0.34 良	0.55 スカム・現像残り有り
耐熱性	良	良	良	良	良	良	良
乾式エッチング性	優	優	優	優	優	—	—
保存安定性	良	良	優	優	優	—	—

【0052】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の反射防止膜は、ハレーション防止効果が高く、反射防止膜中の放射線吸収性材料が昇華せず、インターミキシングを生じることがなく、耐熱性に優れ、乾式エッチング性および*

*保存安定性が良好であり、解像度、精度等に優れたレジストパターンをもたらすことができる。したがって、本発明の反射防止膜およびレジストパターンの形成方法は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 孝夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内